Ueber einige

Derivate des Phenylsulfhydrat's.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. Adolph Strecker,

ordentlichem Professor der Chemie in Tübingen

vorgelegt von

August Bender

aus Weinheim a. d. Bergstrasse.

Tübingen, 1868.

Druck von Heinrich Laupp.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0076

Seinem väterlichen Freunde

Herrn

Dr. A. Finger

in Frankfurt a/M.

in

Dankbarkeit und Ehrfurcht

gewidmet

von dem Verfasser.

Ueber einige Derivate des Phenylsulfhydrat's.

Von den schwefelhaltigen Derivaten des Benzol's sind, ausser den zugleich Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, nur drei bekannt, nämlich:

Benzolsulfhydrat (Phenylsulfhydrat)	$C_6H_5 . SH$
Benzolsulfid (Phenylsulfid)	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S$
Benzolbisulfid (Phenylbisulfid)	$\begin{matrix} C_6H_5 - S \\ \quad\quad\ \ \vert \\ C_6H_5 - S \end{matrix}$

Von den analog zusammengesetzten Aethyl- oder Methylverbindungen kennt man ausser den Oxyderivaten, welche zum Theil saurer Natur sind, auch noch mit stark basischen Eigenschaften begabte Abkömmlinge, wie die Triäthylsulfinverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_3 . SJ$, und ich habe daher versucht, ob es möglich sei, entsprechende Verbindungen der Benzolreihe darzustellen.

Das Triäthylsulfinjodid entsteht durch directe Verbindung von Aethylsulfid mit Aethyljodid:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3 . SJ .$$

Ich beabsichtigte daher zunächst, die gegenseitige Ein-

wirkung von Phenylsulfhydrat und Aethyljodid näher zu untersuchen.

Darstellung des Phenylsulfhydrat's:

Das Phenylsulfhydrat lässt sich aus dem Phenol durch Behandlung mit Phosphorsulfid erhalten, doch ist es leichter nach dem zuerst von C. Vogt *) befolgten Verfahren, nämlich durch Reduction von Sulfobenzolchlorid $C_6H_5SO_2Cl$ durch nascirenden Wasserstoff, zu gewinnen.

In eine grosse Retorte wurden lange Zinkstreifen und verdünnte Schwefelsäure gebracht und erst nachdem die Wasserstoffentwicklung im Gange war, Sulfobenzolchlorid **) zugesetzt. Letzteres hängt sich sogleich so fest an die Zinkstreifen, dass die Wasserstoffentwicklung fast ganz gehemmt wird. Nach C. Vogt soll man nun die Mischung 24 Stunden stehen lassen und dann destilliren. Die Ausbeute war aber in diesem Falle eine verhältnissmässig geringe; bei der zweiten Darstellung liess ich die Mischung länger stehen und erhielt eine schon befriedigendere, wenn auch der Menge des angewandten Materials nicht entsprechende Quantität von Phenylsulfhydrat.

Einer auffallenden Erscheinung, die mir bei einer Darstellung vorkam, muss ich noch erwähnen. Ich versuchte einmal statt der Zinkstäbe Zinkdrehspähne anzuwenden; so lange nur Zink und verdünnte Schwefelsäure zusammen waren, fand eine ziemlich ruhige Entwicklung statt, ich glaubte daher durch Zusatz von Sulfobenzolchlorid, (das, wie vorher erwähnt, eine so starke Adhäsion an die Zinkstäbe gezeigt hatte,) die Wasserstoffentwicklung nur zu mässigen; doch kaum war dasselbe zu der Mischung gelangt, als eine stürmische Ein-

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX. p. 142.

**) Das Sulfobenzolchlorid war dargestellt durch Mischen gleicher Molecüle von sulfobenzolsaurem Natron und Phosphorchlorid, und darauf folgende Behandlung mit Wasser zur Entfernung des Phosphoroxychlorid's und Chlornatrium's.

wirkung und starke Erwärmung eintrat und der ganze Saal mit das Gesichts- und Geruchsorgan stark angreifenden Dämpfen gefüllt wurde. Nachdem ich die Mischung wochenlang hatte stehen lassen, versuchte ich eine Destillation und erhielt eine ganz hübsche Menge Phenylsulfhydrat. Jedoch der Umstand, dass meine Ausbeute nie, auch nur annähernd, der theoretisch zu erwartenden Menge entsprach, sowie die stets geringe Quantität des im Rückstand enthaltenen, schon von C. Vogt erwähnten Phenylbisulfid's, bewogen mich den Rückstand näher zu untersuchen. Die concentrirte Salzlösung schied beim Verdunsten ausser dem schwefelsauren Zink glänzend weisse Täfelchen eines Salzes aus, das zuerst durch Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt aus Alkohol, in welchem letzteren ja das schwefelsaure Zink unlöslich ist, von diesem getrennt wurde. Aus Alkohol krystallisirt erhielt ich das Salz in schönen, wasserhellen Octaedern, wie es scheint, des zweigliedrigen System's; aus Wasser in Oblongtafeln mit abgestumpften Ecken.

Bei einer Krystallwasserbestimmung verloren von dem aus Alkohol krystallisirten Salz:

1,701 Grm. 0,3769 Wasser,
entsprechend 22,16 % Wasser.

Das aus Wasser krystallisirte Salz zeigte gleichen Procentgehalt.

Bei der Zinkbestimmung ergab sich, dass:

1,701 Grm. 0,283 Grm. Zinkoxyd enthielten,
entsprechend 13,35 % Zink.

Diese Zahlen stimmen mit den aus der Formel des sulfobenzolsauren Zink's berechneten überein:

	berechnet	gefunden
Wasser	22,17 %	22,16 %
Zink	13,38 %	13,35 %;

ebenso zeigen auch die Eigenschaften, dass es in der That das Salz: $(C_6H_5SO_3)_2\,Zn + 6\,H_2O$ ist. Es regenerirt sich also aus dem Sulfobenzolchlorid unter Austausch von Chlor gegen

Hydroxyl, trotz der Gegenwart von Wasserstoff im Entstehungsmomente, Sulfobenzolsäure, nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Cl + H_2O = C_6H_5SO_2OH + HCl;$$

während die Bildung des Phenylsulfhydrat's nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Cl + 3\,H_2 = C_6H_5\,.\,SH + 2\,H_2O + HCl$$

vor sich geht. Schon wegen dieser Rückbildung, die ja bei kochendem Wasser leichter und rascher vor sich geht, scheint es rathsamer, die Mischung längere Zeit in der Kälte stehen zu lassen.

Das von dem Wasser durch einen Scheidetrichter getrennte, daher nicht absolut entwässerte Phenylsulfhydrat liess sich mit Aethyljodid in jedem Verhältniss mischen; ich brachte sie zu gleichen Molecülen zusammen und erhitzte die Mischung in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 140—150° C. Die wieder erkalteten Röhren waren mit einer von freiem Jod braungefärbten Flüssigkeit gefüllt; beim Oeffnen zeigte sich kein starker Druck, das ausströmende Gas brannte mit bläulicher Flamme und roch sehr widrig, theils nach Schwefelwasserstoff, theils lauchartig. Es war zugleich Jodwasserstoffsäure dabei. Die ölige Flüssigkeit wurde zunächst mit Wasser geschüttelt, um die Jodwasserstoffsäure und die etwa gebildete Verbindung basischer Natur zu lösen.

In der wässrigen Lösung wurde die Jodwasserstoffsäure durch Bleioxydhydrat abgeschieden, dann wurde filtrirt und mit Silberoxyd behandelt, wobei sich nochmals Jod als Jodsilber abschied und die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction annahm. Die im Wasser gelöste, vom Jodsilber abfiltrirte Base wurde, nachdem sie mit Schwefelsäure neutralisirt worden war, durch Eindampfen in weissen, zerfliesslichen Krystallen erhalten. Dieselben gaben, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein schwer lösliches Doppelsalz, das ich zum Theil umkrystallisirte und

in wohlausgebildeten, granatrothen Prismen krystallisirt erhielt. Bei einer Platinbestimmung hinterliessen:

0,2582 Grm. des Salzes 0,0797 Grm. Platin,
mithin enthält es 30,86 % Platin.

Dieser Platingehalt sowohl, wie die Eigenschaften stimmen mit denen des Platindoppelsalzes des Triäthylsulfinchlorid's, $(C_2H_5)_3$ SCl + $PtCl_2$, überein.

Die beim Schütteln mit Wasser ungelöst gebliebene, ölige Flüssigkeit wurde, um unzersetzt gebliebenes Phenylsulfhydrat davon zu trennen, mit Kalilauge geschüttelt, worin dieses sich löste, während der grössere Theil der Flüssigkeit ungelöst blieb. Das meiste Oel schwamm oben, während sich unter der Kalilauge von 1,128 spec. Gew. ein schweres Oel, leider in zu einer genaueren Untersuchung zu geringer Menge, ansammelte. Die obere Flüssigkeit wurde vermittelst des Scheidetrichters für sich erhalten, mit Wasser (in dem sie untersank) gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Die grösste Menge gieng bei 198—204° C. über, dann stieg das Thermometer rasch und machte erst wieder bei 285—295° einen kleinen Halt, von 295° an stieg es beständig, so dass ich den letzten Theil der Flüssigkeit ohne Thermometer destilliren musste.

Bei der Verbrennung der von 198—204° übergegangenen Flüssigkeit mit chromsaurem Bleioxyd gaben:

0,3943 Grm. Substanz 1,0172 Grm. Kohlensäure
und 0,2683 Grm. Wasser,

entsprechend 70,35 % Kohlenstoff und 7,38 % Wasserstoff. Da sich bei der Prüfung kein Jod zeigte und der Körper daher nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel enthalten konnte, so ergibt sich letzterer aus dem Verlust = 22,27 %. Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $C_8H_{10}S$ ab, der theoretisch folgende Procentzahlen entsprechen würden:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	69,57 %	70,35 %
Wasserstoff	7,24 %	7,38 %
Schwefel	23,19 %	

Es zeigt sich also, dass die zwischen 198° und 204° übergegangene Flüssigkeit der Aethyläther des Phenylsulfhydrat's ist, entstanden durch folgende Umsetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + C_2H_5J = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + HJ .$$

Das Phenyläthylsulfid $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S$ ist eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit; es brennt mit russender Flamme, hat einen lauchartigen und dabei stechenden Geruch und greift die Haut an. Es ist in Wasser unlöslich, mit Weingeist oder Aether mischbar. Das Phenylsulfhydrat siedet bei 165°; durch den Eintritt von einem Atom Aethyl an die Stelle von einem Atom Wasserstoff im Sulfuryl (SH) hat der Siedepunkt daher eine Erhöhung von 35 bis 37° erlitten, indem das Phenyläthylsulfid zwischen 200° und 202° siedet. Da das Aethylsulfhydrat $C_2H_5 . SH$ bei 36° siedet, das Biäthylsulfid $(C_2H_5)_2S$ dagegen bei 73°, so ist auch hierbei durch den Eintritt von C_2H_5 an die Stelle von H im SH eine Erhöhung des Siedepunkts von 37° C. bewirkt worden. Bekanntlich bringt der Eintritt von C_2H_5 an die Stelle von H in dem Rest OH eine Erniedrigung des Siedepunkts um etwa 44° hervor. Das specifische Gewicht des Phenyläthylsulfid's fand ich bei 22,7° C. gleich 1,016.

Von Salpetersäure wird das Phenylsulfhydrat schon in der Kälte unter Entwicklung rother Dämpfe heftig angegriffen. Ich liess zu dem zwei- bis dreifachen Volum concentrirter Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage tropfenweise vermittelst eines Trichters das Phenyläthylsulfid zufliessen, und dampfte zuletzt die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade ab. Die in der Vorlage angesammelte Salpetersäure hinter-

liess beim Abdampfen keinen Rückstand. In der Retorte blieb ein dickflüssiges, gelbes Liquidum, das zuerst mit Wasser gewaschen und dann im luftleeren Raum getrocknet wurde. Nachdem eine Probe auf Stickstoff gezeigt hatte, dass die Salpetersäure nicht nitrirend, sondern nur oxydirend gewirkt habe, wurde zunächst eine Verbrennung gemacht. (Diese, so wie alle folgenden Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei und vorgelegtem körnigen Kupferoxyde, so wie mit eingeschaltetem Bleihyperoxydrohr ausgeführt.)

0,3381 Substanz gaben:
0,6927 Kohlensäure
und 0,1800 Wasser, entsprechend
55,87 % Kohlenstoff und
5,91 % Wasserstoff.

Die Schwefelbestimmung wurde nach Kolbe's Methode (mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali in einer Verbrennungsröhre) ausgeführt.

0,3088 Substanz gaben:

0,4200 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,057649 Schwefel, woraus sich 18,66 % Schwefel berechnen.

Diese drei Daten werden durch 20,56 % Sauerstoff zu 100 ergänzt, und es ergibt sich daraus folgende Formel: $C_8H_{10}SO_2$, der theoretisch folgende Procentzahlen entsprechen:

	Atome	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	8	56,47 %	55,87 %
Wasserstoff	10	5,88 %	5,91 %
Schwefel	1	18,82 %	18,66 %
Sauerstoff	2	18,82 %	—
		100,00.	

Dieses aus dem Phenyläthylsulfid erhaltene Oxydationsproduct ist also in der Zusammensetzung ganz analog dem Diäthylsulfoxyd *) $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$, das man durch Behandlung des

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVII. S. 370.

Diäthylsulfid's $(C_2H_5)_2S$ mit Salpetersäure erhält. Wir wollen es daher «Phenyläthylsulfoxyd» bezeichnen; aber während das Diäthylsulfoxyd krystallisirt, ist das Phenyläthylsulfoxyd ein dickflüssiges gelbes Oel, und während ersteres unzersetzt schmilzt und siedet, zersetzt sich letzteres beim Erhitzen über 100° unter Abscheidung von Kohle. Es ist wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol. In seiner wässerigen Lösung mit Zink und Salzsäure zusammen gebracht, wird es durch Wasserstoff leicht zu Phenyläthylsulfid reducirt, was man an dem characteristischen Geruch des Phenyläthylsulfid's, sowie an der Entfärbung der vorher gelben Flüssigkeit leicht erkennt; das entstandene Phenyläthylsulfid sammelt sich über der durch gelöstes schwefelsaures Zink schwerer gewordenen Flüssigkeit an.

Von der höher siedenden Flüssigkeit hatte ich zu wenig, um Producte von constantem Siedepunkt erhalten zu können; einen Theil der Flüssigkeit fing ich zwischen 285—295° gesondert auf, weil da das Thermometer etwas langsamer stieg, und ebenso wieder das zuletzt Uebergehende. Beide Flüssigkeiten waren bräunlich gelb gefärbt, rochen in geringerem Maasse lauchartig und waren schwerer als Wasser.

Eine Verbrennung der bei circa 290° siedenden Flüssigkeit ergab folgendes:

0,4324 Grm. lieferten:
1,1464 Grm. Kohlensäure
und 0,2026 Grm. Wasser,
entsprechend 72,29 % Kohlenstoff
und 5,20 % Wasserstoff;

aus dem Verlust berechnet sich der Schwefel zu 22,51 %. Obgleich die Substanz gewiss nicht völlig homogen war, so dürfte doch die Formel $C_{18}H_{14}S_2$, welche nicht nur den Resultaten der Analyse sich nähert, sondern auch einfach aus der Formel der auf einander wirkenden Substanzen sich ableitet, Wahrscheinlichkeit haben. Die nach dieser Formel be-

rechnete Zusammensetzung vergleicht sich nämlich in folgender Weise mit den gefundenen Werthen:

		berechnet	gefunden
Kohlenstoff	C_{18}	73,5 %	72,3 %
Wasserstoff	H_{14}	4,8 %	5,2 %
Schwefel	S_2	21,7 %	—
		100,0 %	

Da unsere Flüssigkeit, wie gleich beschrieben werden wird, durch Salpetersäure zu einem Sulfoxyd oxydirt wird, das sich dem Biphenylsulfoxyd . $(C_6H_5)_2SO_2$. analog verhält, da sie ferner einen so hohen Siedepunkt zeigt, dürften wir sie vielleicht als Condensationsproduct des Biphenylsulfid's $(C_6H_5)_2S$ betrachten und ihr die mit der oben bezeichneten Formel übereinstimmende Constitution: $C_6H_5 — S — C_6H_4 — S — C_6H_5$ geben, wonach sie am besten Triphenylbisulfid genannt würde. Ihre Entstehung erklärt sich dann durch die Anwesenheit von Phenylbisulfid $C_6H_5 — S — S — C_6H_5$, das dem Phenylsulfhydrat beigemengt war (sowohl weil es bei der Destillation zum Theil mit übergerissen wurde, als auch weil Phenylsulfhydrat schon durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Phenylbisulfid oxydirt wird). Die Nebenreaction wäre also nach durch folgende Formelgleichungen ausgedrückten Umsetzungen erfolgt:

1) $C_6H_5 — S — H + C_2H_5J = C_6H_5J + C_2H_5 — S — H.$

2) $C_6H_5J + C_6H_5 — S — S — C_6H_5 = C_6H_5 — S — C_6H_4 — S — C_6H_5 + HJ.$

Obgleich das Jodbenzol, welches hierbei entstehen muss, nicht direct nachweisbar war, sondern nach der Gleichung 2) sich weiter mit dem in der Mischung vorhandenen Phenylbisulfid in das Product $C_{18}H_{14}S_2$ umsetzt, so ist obige Voraussetzung doch wohl gerechtfertigt durch den Nachweis des Aethylmercaptan's, besonders des daraus weiter entstandenen Triäthylsulfinjodid's. Auch kann ich zur Unterstützung dieser

Annahme die Beobachtung von Dehn *) anführen, welcher durch Erwärmen einer Mischung von Biäthylsulfid und Aethylenbromid durch doppelten Austausch Aethylbromid und Aethylensulfid erhielt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + C_2H_4Br_2 = 2(C_2H_5Br) + C_2H_4S.$$

Das Aethylmercaptan, welches sich durch den Geruch wohl bemerkbar machte, wurde aber grösstentheils in Triäthylsulfinjodid, welches, wie oben angeführt, in der wässerigen Lösung enthalten war, verwandelt. Ausgehend von den Beobachtungen Cahour's **) hätte unter den vorliegenden Verhältnissen diese Verwandlung sogar in zweierlei Weise erfolgen können, nämlich durch die Einwirkung von Aethyljodid auf Aethylmercaptan oder durch die der Jodwasserstoffsäure.

Folgende Gleichungen geben hiervon Rechenschaft:

1) $C_2H_5 - S - H + 2(C_2H_5J) = (C_2H_5)_3SJ + HJ$ oder:

2) $(C_2H_5 - S - H)_3 + HJ = (C_2H_5)_3SJ + 2H_2S$.

Ich behandelte das Triphenylbisulfid $C_6H_5 - S - C_6H_4 - S - C_6H_5$ auf die gleiche Weise mit Salpetersäure wie das Phenyläthylsulfid. Die Einwirkung war heftig; so lange Salpetersäure zugegen war, war das Ganze eine Flüssigkeit, nachdem ich aber erstere abgedampft hatte, erstarrte der Rückstand zu schönen rhombischen Krystallen. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, in dem sie ganz unlöslich waren (das Waschwasser hinterliess beim Eindampfen etwas ölige Flüssigkeit), und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Bei einer Verbrennung gaben:

0,3058 Grm. Substanz,
0,6995 Grm. Kohlensäure,
0,1396 Grm. Wasser, entsprechend
62,39 % Kohlenstoff,
5,07 % Wasserstoff.

---

*) Ann. Chem. Pharm. IV. Supplementbd S. 83.

**) Ann. Chem. Pharm. Bd. CXXXV. S. 352. Bd. CXXXVI. S. 151.

Bei einer Schwefelbestimmung nach der Methode von Kolbe gaben:

0,4385 Grm. Substanz,

0,5349 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend

16,74 % Schwefel.

Der Sauerstoff ergibt sich aus dem Verlust. Aus diesen Daten berechnet sich die Formel $C_{18}H_{14}S_2O_4$. Die Eigenschaften dieser Verbindung, welche eine grosse Analogie mit dem Biphenylsulfoxyd $(C_6H_5)_2SO_2$ zeigen, sowie die muthmassliche Constitution des Mutterkörpers berechtigen wohl zu der Constitutionsformel: $C_6H_5 - SO_2 - C_6H_4 - SO_2 - C_6H_5$, und man könnte den Körper Triphenylbisulfoxyd nennen. Noch bleibt es übrig, die gefundenen und die aus obiger Formel berechneten Prozentzahlen zusammen zu stellen:

	Atome	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	18	60,36 %	62,39 %
Wasserstoff	14	3,91 %	5,07 %
Schwefel	2	17,87 %	16,74 %
Sauerstoff	4	17,86 %	—

Das Triphenylbisulfoxyd krystallisirt in schönen, rhombischen Tafeln, es ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Es schmilzt bald über 100° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, stark erhitzt zersetzt es sich unter Feuererscheinung.

Von der am höchsten siedenden Flüssigkeit hatte ich nur eine minimale Menge; ihr dem Triphenylbisulfid analoges Aussehen und gleiches Verhalten gegen Salpetersäure, sowie ihr noch höherer Siedepunkt liessen vermuthen, dass sie ein noch complicirteres Condensationsproduct des Biphenylsulfids sei.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,3907 Grm. Substanz lieferten

1,029 Grm. Kohlensäure

und 0,1942 Grm. Wasser, entsprechend

71,82 % Kohlenstoff

und 5,52 % Wasserstoff;
der Schwefel ergibt sich aus dem Verlust.

Stellt man die Formel $C_6H_5 - S - C_6H_4 - S - C_6H_4 - S - C_6H_5$ auf, wonach man den Körper Tetraphenyltrisulfid nennen könnte, so zeigt sich folgende, für ein Product, das leider wegen seiner geringen Menge nicht rectificirt werden konnte, wohl genügende Uebereinstimmung.

	Atome	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	24	71,39 %	71,82 %
Wasserstoff	18	4,47 %	5,52 %

Die durch Oxydirung mit Salpetersäure erhaltenen Krystalle verhalten sich dem Triphenyldisulfoxyd analog; zu den verschiedenen Analysen reichte mein Vorrath nicht aus.

Schliesslich versuchte ich noch eine dem Triäthylsulfinjodid analoge Verbindung, welche an der Stelle von ein Atom Aethyl ein Atom Phenyl enthielte, darzustellen. Während das Triäthylsulfinjodid sich allmählich schon beim Zusammenstehen gleicher Molecüle von Biäthylsulfid und Aethyljodid bildet, $(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3S.J.$, viel schneller aber beim Erhitzen einer solchen Mischung auf 100°, gelang es mir auf diese Weise nicht mit einer Mischung gleicher Molecüle Jodäthyl und Phenyläthylsulfid eine entsprechende Verbindung von der Formel: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SJ$ zu erhalten; ebenso wirkten beide Körper bei 120 bis 130° in zugeschmolzener Röhre noch nicht auf einander, wohl aber hatte eine, wenn auch nur sehr theilweise Einwirkung stattgefunden, nachdem die zugeschmolzene Röhre 12 Stunden lang auf 180—200° erhitzt worden war.

Die Flüssigkeit wurde mit Wasser geschüttelt, aus der wässerigen Lösung das Jod mit Silberoxyd abgeschieden, filtrirt und das stark alkalisch reagirende Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Durch Eindampfen erhielt ich zerfliessliche, weisse Kryställchen, die in wenig Wasser gelöst mit Platinchlorid

einen schwer löslichen Niederschlag von ähnlicher Farbe, wie das Chlorplatinchlorammonium, nur mehr rothbraun, gaben. Mit kaltem Wasser abgewaschen und bei 100° getrocknet, hinterliessen beim Glühen

0,0905 Grm. des Niederschlags
0,024 Grm. Platin, entsprechend
26,51 % Platin.

Da nun der Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S.\,Cl.\,Pt.\,Cl_2$ auch 26,51 % Platin entsprechen, so darf man wohl annehmen, dass die erhaltenen weissen, zerfliesslichen Krystalle:

Phenyldiäthylsulfinchlorid $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SCl.$ und das schwer lösliche Doppelsalz Phenyldiäthylsulfinchlorid-Platinchlorid

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SCl.\,Pt\,Cl_2$$ waren.

Letztere Verbindungen, welche ich wegen Mangels an Zeit nicht näher erforschen konnte, verdienten wohl eine sorgfältigere Untersuchung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. A. Strecker ausgeführt, für seine freundliche Unterstützung sage ich demselben meinen besten Dank.